

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 813 616

⑫ N° d'enregistrement national : 00 11315

⑤ Int Cl⁷ : C 30 B 11/04, C 30 B 29/12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 05.09.00.

③ Priorité :

④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.03.02 Bulletin 02/10.

⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦ Demandeur(s) : SOREM Société anonyme — FR.

⑦ Inventeur(s) :

⑦ Titulaire(s) :

⑦ Mandataire(s) : ARMENGAUD AINE.

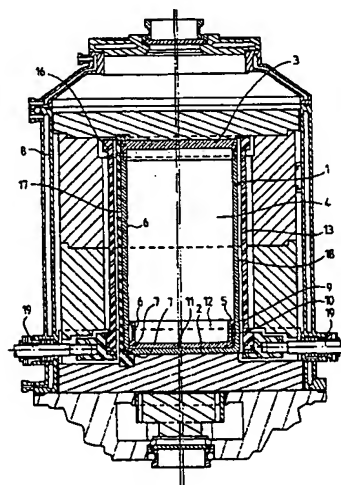
⑤ PROCÉDE DE CRISTALLOGENESE ET INSTALLATION POUR SA MISE EN OEUVRE, ET CRISTAUX
OBTENUS.

⑤ Procédé de croissance de monocristaux de haute
qualité, notamment optique, et à orientation déterminée, ca-
ractérisé par :

- l'emploi d'une construction particulière de l'enceinte de
cristallogénèse (8) et des creusets (1, 5) contenant la matiè-
re à fondre et à cristalliser, afin d'obtenir un champ thermi-
que asymétrique de direction fixée ayant des composantes
verticale et horizontale,

- le fait que la solidification s'effectue en maintenant le
ou les creusets immobiles, la conduite des opérations de fu-
sion et de solidification étant assurée par le seul pilotage de
la puissance installée dans le résistor (13),

- l'utilisation d'un procédé rendant le ou les creusets her-
métiques à une température déterminée du cycle.



FR 2 813 616 - A1



La présente invention est relative à un procédé de croissance cristalline à partir de l'état fondu essentiellement destiné à la réalisation de matériaux optiques et ne réagissant pas avec le graphite tels que les métaux du type germanium, silicium ou des composés du type halogénures et plus particulièrement les halogénures alcalino-terreux, tels que par exemple des chlorures, des fluorures de calcium, de magnésium, de baryum. Il est particulièrement recommandé pour les matériaux monocristallins pour lesquels il est imposé une très grande qualité cristalline (une basse densité de dislocations, une valeur réduite de contraintes résiduelles, l'absence de joints de grains...) associée à une dimension importante du cristal (supérieure à 100 mm dans sa plus grande dimension).

Ce procédé permet notamment la réalisation de pièces de grandes dimensions (comprises entre 250 et 400 mm) en fluorure monocristallin de type CaF_2 pouvant être utilisées en particulier pour la réalisation des optiques employées en microlithographie. De telles optiques présentent par exemple une homogénéité d'indice meilleure que 3.10^{-6} (préférentiellement 2.10^{-6}), une biréfringence meilleure que 2 nm/cm et une transmission supérieure à 90 % à 193 nm.

Selon un autre aspect de l'aspect de l'invention, elle vise également les installations permettant la mise en oeuvre de ce procédé et conduisant à la fabrication de cristaux de haute qualité, ainsi que les dispositifs optiques réalisés à partir de cristaux obtenus par ce même procédé.

On connaît des procédés d'élaboration de cristaux, tels que par exemple le procédé Verneuil ; cependant, ce dernier ne permet pas d'obtenir des monocristaux de grandes dimensions et sans défauts.

On distingue habituellement deux familles principales de procédés de croissance cristalline à partir de l'état fondu :

- le procédé Czochralski (1917) et sa variante la méthode Kiropoulos (1926-1930),

- le procédé de type Bridgeman (1925) ou Stockbarger et ses dérivés.

5 Dans le procédé Czochralski, un germe monocristallin orienté, mû par un dispositif lui imposant une vitesse de rotation sur lui-même constante, est plongé dans un bain fondu à cristalliser. Une fois la croissance amorcée, le germe est progressivement tiré vers le haut.

10 Dans la variante Kiropoulos, la croissance s'effectue sur un germe en rotation en abaissant lentement la température du bain au lieu de déplacer le germe.

Si la méthode Czochralski convient bien aux oxydes, la méthode Kiropoulos aux fluorures, elles sont
15 relativement complexes et surtout ne permettent pas d'obtenir des cristaux de grands diamètres.

Dans les méthodes Bridgeman ou Stockbarger, le matériau fondu dans un creuset cylindrique est déplacé
20 lentement dans un gradient thermique dont la grandeur (ou l'intensité) dépend en particulier de la thermoconductivité des matériaux cristallisés.

Dans certains cas, le fond du creuset peut comporter un trou dans lequel est déposé, avant
l'introduction de la matière première divisée à fondre, un
25 germe monocristallin préalablement orienté, permettant de sélectionner la direction de croissance souhaitée.

Ce procédé qui permet la réalisation de pièces de grands diamètres présente de nombreux inconvénients :

30 a) le four lui-même comprend le plus souvent deux enceintes de chauffe et trois zones distinctes :

- une zone de fusion,
- une zone de croissance,
- une zone de recuit,

conférant à l'ensemble une dimension importante.

35 b) le déplacement axial relatif du creuset et du système de chauffe entraîne de nombreuses complications techniques :

- une enceinte surélevée par rapport au sol,

- nécessité d'un dispositif garantissant l'étanchéité entre l'enceinte et l'extérieur malgré des systèmes mobiles traversant l'enceinte. Il est à noter que celle-ci est soit sous vide (10^{-4} à 10^{-5} mm de Hg), soit
5. sous une atmosphère gazeuse spéciale,
 - des soins particuliers à apporter dans le positionnement latéral du creuset par rapport au résistor afin d'éviter tout risque de contact intempestif avec ce dernier lors du déplacement relatif, ce qui conduirait à la
10. formation d'arcs électriques, à des dommages du creuset et éventuellement à des arrêts des cycles de cristallisation,
 - difficulté pour maintenir un espace constant et identique en tout point entre le creuset et le résistor. Ceci induit des asymétries variables du champ thermique pouvant être la cause de germination spontanée et aléatoire
15. en différents endroits du creuset, et de modifications de forme de l'interface solide/liquide,
 - c) lors du cycle de refroidissement, le rayonnement est maximal, l'énergie accumulée lors du cycle de fusion se
20. dissipe de manière non homogène, en particulier le rayonnement est maximal au travers des surfaces cylindriques de chacun des cristaux, et plus faible au travers des surfaces plates des cylindres, ce qui provoque une grande différence de température dans le cristal avec
25. comme conséquence la formation de contraintes résiduelles et de polycristaux. L'ensemble conduit à la création de dislocations, de joints, de sous-joints, de macles, qui nécessitent un traitement thermique ultérieur, pour libérer ces contraintes, ce dernier pouvant lui-même occasionner
30. certains défauts. Cette opération complémentaire permet de réduire faiblement les valeurs de contraintes résiduelles, alors que les défauts resteront dans le cristal.
 - d) l'insuffisante maîtrise thermique du procédé nécessite la mise en place d'un traitement de détente après la
35. solidification, appelé traitement de recuit. Lorsque ce dernier ne peut s'effectuer dans l'installation elle-même, il doit être réalisé ultérieurement après refroidissement complet du cristal, dans une autre enceinte, ce qui allonge

entre autres inconvénients, la durée et le coût de l'opération par le rajout d'une séquence de refroidissement et d'une séquence de réchauffage par rapport à une opération totalement accomplie dans la même enceinte.

5 Ce recuit complémentaire permet de réduire faiblement le niveau de contraintes résiduelles, mais ne permet pas d'éliminer les différents grains éventuellement déjà formés.

10 On connaît également la méthode de Shtober. Dans celle-ci, la zone de cristallisation et les creusets contenant la matière première reste fixe pendant la cristallogénèse. La croissance des cristaux se produit par la réduction de la puissance électrique. Cette méthode qui remédie à certains problèmes posés par la méthode
15 Stockbarger présente néanmoins certains de ses défauts, notamment ceux indiqués en c) et d).

Une troisième méthode dite de l'échangeur thermique (Heat Exchanger Method) a été développée plus récemment (1970) par Schmidt et Viechnicki. Il s'agit d'un procédé de
20 croissance en creuset vertical fixe, la chaleur latente de solidification étant extraite à la partie inférieure du creuset grâce à l'appui d'un échangeur de chaleur. Les inconvénients de ce procédé sont les suivants :

- grande complexité du dispositif, notamment au
25 niveau du pilotage du débit de fluide interne à l'échangeur de chaleur,
- difficulté voire quasi impossibilité de maintenir une interface solide-liquide plane, indispensable à l'obtention des cristaux de qualité, cette interface étant
30 le plus généralement convexe,
- perturbations mécaniques (vibrations) créées par les organes en mouvement de l'échangeur,
- nécessité d'un traitement de recuit ultérieur généralement effectué in situ.

35 La présente invention vise donc à pallier les inconvénients des procédés connus de l'art antérieur en proposant un procédé de croissance de monocristaux de grande qualité, notamment optique, à orientation

déterminée, dans des creusets immobiles de construction particulière, placés dans un champ asymétrique réparti dans les directions verticale et horizontale, à l'intérieur de la zone de cristallogénèse. On peut ainsi garantir des conditions qui déterminent précisément le point de commencement de la cristallogénèse et la direction d'évolution de celle-ci, ceci afin d'exclure la formation simultanée de plusieurs germes à l'interface liquide/solide et d'autoriser une conduite optimale du front de solidification, évitant de ce fait le recours à une phase de traitement thermique ultérieure.

A cet effet, le procédé de cristallogénèse de l'invention se caractérise en ce qu'on place, à l'intérieur d'un résistor en forme de manchon, un récipient renfermant une matière première à cristalliser ou le cas échéant un ou plusieurs creusets contenant ladite matière première et que le chauffage ou le refroidissement de la matière première utilisée est assuré par le pilotage de la puissance électrique du résistor.

Selon une disposition de l'invention, après avoir obtenu la fusion de la matière première, on abaisse la température du résistor et on fait démarrer la cristallogénèse au voisinage d'un trou borgne percé dans ledit récipient ou le ou lesdits creusets.

Selon une autre disposition de l'invention, on positionne un germe monocristallin à orientation déterminée à l'intérieur du trou borgne du récipient ou du creuset inférieur, pour garantir l'orientation du cristal à fabriquer.

Selon encore une autre disposition, le procédé de l'invention est caractérisé par l'application d'un champ thermique asymétrique, dans les directions verticale et horizontale, à l'intérieur de la zone de cristallogénèse, de manière à assurer le début de la cristallogénèse en un point précis et de la poursuivre vers le haut et horizontalement.

Afin de réduire le rayonnement latéral thermique des cristaux refroidissants, on place des écrans thermiques

sur la surface latérale du récipient ou du ou des creusets comme représenté sur la figure 1.

Pour fabriquer un cristal unique, on place la matière première à cristalliser dans un récipient, et que
5 pour fabriquer plusieurs cristaux uniques, on utilise un ou plusieurs creusets placés dans le récipient.

Selon une autre disposition de l'invention, utilisable en combinaison avec l'une quelconque des dispositions précédentes, le récipient et le ou les
10 creusets ne sont pas hermétiques tant qu'une température déterminée n'est pas atteinte dans la zone du bord supérieur du ou des creusets, puis sont rendus hermétiques lorsque cette température est atteinte.

On observera en effet que si le matériau à
15 cristalliser a une tension de vapeur élevée à l'état liquide (cas habituel pour certains fluorures), le ou les creusets doivent être fermés avant d'éviter l'évaporation du constituant. Par ailleurs, il faut pouvoir évacuer les gaz qui se trouvent dans la matière première, ou encore
20 lors d'une opération de purification lors du chauffage, ainsi que ceux absorbés par le ou les creusets. Cette double exigence conduit soit à la réduction de la qualité des cristaux, soit à un temps de fabrication élevé.

Afin d'éviter ces inconvénients, conformément à
25 l'invention, on place avantageusement entre le couvercle et le récipient ou creuset (ou entre les creusets inférieur et supérieur) des joints, par exemple en PbF_2 compressé. La vitesse de pompage du vide augmente fortement par la fente qui se trouve entre le creuset et le couvercle. Quand la
30 température à l'intérieur du four atteint celle du point de fusion du PbF_2 , les joints fondent et le couvercle descend par son propre poids ou celui du poids du creuset supérieur. On peut ainsi fabriquer des joints identiques à partir d'autres composés fluorés ; la température de
35 fermeture du ou des creusets sera déterminée par la température de fusion des fluorures utilisés pour les joints. Ces joints réduisent le temps de fabrication et améliorent la qualité des cristaux.

Dans un mode avantageux de réalisation de l'invention, la matière première à cristalliser comprend un additif qui en fondant effectue une opération de purification. Dans le cas des fluorures, on peut ainsi
5 utiliser plusieurs type d'additifs comme le fluorure de plomb ou le fluorure d'ammonium.

Selon un autre aspect, l'invention vise une installation pour cristallogénèse, caractérisée en ce qu'elle comprend un récipient muni d'une paroi de fond et
10 d'un couvercle, comportant le cas échéant un ou plusieurs creusets,

- une enceinte de cristallogénèse, renfermant au moins un résistor, ce résistor étant sous forme de manchon à l'intérieur duquel est positionné ledit récipient.

- 15 - le récipient, et le ou les creusets lorsqu'ils sont présents, comportent au niveau de l'intersection entre les parois internes périphériques et les parois de fond un trou borgne servant de point de départ pour la cristallogénèse.

20 L'invention vise également des cristaux d'halogénures, notamment de CaF_2 , présentant une homogénéité d'indice de 1 à $3 \cdot 10^{-6}$, notamment de 1 à $2 \cdot 10^{-6}$, une biréfringence comprise dans la fourchette de 1 à 2 nm/cm et une transmission supérieure à 90 % à 193 nm.

25 Les cristaux obtenus selon l'invention sont avantageusement mis en oeuvre dans le domaine de l'optique, notamment pour la microlithographie et l'astronomie. Ils sont également utilisables pour l'identification des particules, notamment en tant que détecteur de Cherenkov.

30 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description faite ci-après, en référence aux dessins annexés qui en illustrent un exemple de réalisation dépourvu de tout caractère limitatif. Sur les figures :

- 35 - la figure 1 est une vue en coupe de l'enceinte de cristallogénèse permettant la mise en oeuvre du procédé de cristallogénèse objet de l'invention ;

- la figure 2 est une vue en coupe et en élévation latérale, de l'élément isolant seul, appelé "refroidisseur" ;

- la figure 3 est une vue de dessus de la figure 2 ;

5 - la figure 4 est une vue en coupe et en élévation latérale, du résistor ;

- la figure 5 est une vue en coupe et en élévation latérale, du récipient qui peut aussi servir de creuset ;

10 - la figure 6 est une vue en coupe et en élévation latérale, d'un creuset, dans le cas d'une configuration à creusets étagés.

Selon un mode préféré de réalisation d'une installation permettant la mise en oeuvre du procédé objet de l'invention, celle-ci comporte (on se reportera à la figure 1) un récipient 1 préférentiellement réalisé en graphite, de forme cylindrique, muni d'une paroi de fond 2 et d'un couvercle amovible 3, également en graphite. Ledit récipient peut être utilisé pour fabriquer des cristaux cylindriques de grande hauteur, c'est-à-dire que le
20 récipient peut être employé comme un creuset. Le récipient peut également recevoir une pluralité de creusets 5 superposés, afin de fabriquer plusieurs cristaux plats. Le récipient 1 comporte un trou borgne 4, apte à recevoir une pluralité de creusets 5 superposés, chacun de ces creusets
25 étant destiné à contenir une matière première divisée, de grains, de cristaux écrasés ou bien en forme de cylindres - obtenues à l'aide d'un procédé - de fusion pression. Il s'agit par exemple d'halogénures et plus particulièrement d'halogénures d'alcalins ou d'alcalino-terreux tels que du
30 fluorure de calcium, de magnésium, de baryum. Dans le cas d'halogénures d'alcalino-terreux, la matière première renferme avantageusement au moins un additif favorisant la purification, comme par exemple le fluorure d'ammonium et/ou le fluorure de plomb. Le mélange divisé d'halogénure
35 peut être pur ou dopé avec des éléments choisis tels que l'yttrium, le néodyme, le rhodium etc.

En variante, le récipient 1 joue le rôle de creuset 5, en particulier lorsque l'on souhaite produire un cristal cylindrique de grandes dimensions.

5 Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, on prévoit que chacun des creusets 5 ainsi que le récipient 1 comportent au niveau de l'intersection entre les parois internes 6 périphériques et les parois de fond 2 du ou des creusets 5 et/ou du récipient 1, un trou borgne 7.

10 Par exemple, sur les figures, on peut remarquer que l'orientation de ces trous borgnes 7 est sensiblement voisine de 45° par rapport à l'horizontale.

Le récipient 1 est placé à l'intérieur du résistor en graphite de telle manière que l'axe vertical du
15 récipient soit déplacé par rapport à celui du résistor d'une valeur sensiblement égale à l'épaisseur du "refroidisseur", voire un peu plus grande.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention permettant de piloter le champ thermique, on
20 prévoit une réduction d'épaisseur entre la partie supérieure 16 et la partie inférieure 17 du résistor 13, celle-ci est comprise entre 5 et 20% et préférentiellement voisine de 6 à 12%, ce qui permet de créer un écart de température allant de 50 à 200°C .

25 En variante, on prévoit également, lorsqu'on veut privilégier la direction de l'axe de germination du cristal au sein du creuset, de disposer dans un trou réalisé dans le creuset inférieur, un germe monocristallin qui sera par la suite recouvert du mélange de matière première divisée.

30 Il est avantageux de placer un détecteur de température à proximité de ce trou afin d'éviter la fusion du germe.

Par ailleurs, afin d'éviter les fuites thermiques par les parois cylindriques des cristaux, on prévoit de
35 disposer sur la paroi externe 9 périphérique annulaire de chacun des creusets 5, un revêtement de matériau 10 isolant thermiquement, tel que notamment une couche épaisse de feutre de graphite.

Dans une variante, les parois de fond 2 du creuset 5 sont munies d'un orifice 11 débouchant afin de mettre en communication les cavités 12 respectives de chaque creuset 5 pour autoriser l'écoulement du mélange de poudre entre
5 deux creusets 5 superposés, pour favoriser le remplissage des creusets en diminuant le taux de vide du mélange réactionnel.

Dans cette variante, le creuset supérieur est généralement de hauteur plus importante et sert en quelque
10 sorte de creuset nourricier aux creusets inférieurs, de manière à alimenter ceux-ci en matière jusqu'à leurs bords supérieurs.

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, les parois de fond 2 des creusets 5 présentent
15 une épaisseur supérieure à celle des parois périphériques 6 des creusets 5, afin d'améliorer la transmission du flux thermique par les faces inférieure et supérieure du cristal, plutôt que par les faces périphériques latérales.

Le récipient 1 comprenant la pluralité de creusets
20 5, ou le récipient 1 seul jouant alors le rôle de creuset unique, est positionné à l'intérieur de l'enceinte de cristallogénèse 8 et plus précisément au sein d'un résistor en forme de manchon 13 en graphite. En faisant varier la puissance électrique, on peut assurer le chauffage et la
25 fusion de la matière première contenue dans les creusets 5 ou dans le récipient 1.

Le pilotage de la puissance électrique gouverne les différentes étapes du procédé (fusion, solidification) en maîtrisant le bilan thermique à chaque instant. L'apport de
30 calories provient du résistor 13, l'absorption étant assurée par la matière placée dans le creuset 5, par les différentes parois (écrans, refroidisseur), l'extraction des calories se faisant préférentiellement à travers le refroidisseur et la plate-forme inférieure. Ce pilotage
35 permet de contrôler le front de solidification liquide/solide, ainsi que sa géométrie, tout en maintenant une interface plane.

On prévoit de positionner, notamment en partie inférieure du résistor 13, des broches 20 faisant saillie latéralement, notamment en cuivre, permettant d'assurer l'alimentation électrique du résistor 13.

5 Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, le fût 15 de l'alésage du résistor 13 présente un profil conique. Le diamètre du résistor 13 dans sa partie haute 16 est inférieur à celui du diamètre de la base 17, afin de créer une température plus élevée en
10 partie supérieure par rapport à celle de la partie inférieure.

Particulièrement, la réduction de diamètre entre la partie supérieure 16 et la partie inférieure 17 du résistor 13, est comprise entre 5 et 20% et préférentiellement
15 voisine de 6 à 12%, de manière à créer entre ces deux zones un écart de température qui peut être compris notamment entre 50 et 200°C.

La maîtrise du champ thermique axial selon l'axe principal du résistor 13, est assurée par :

20 - la conicité du résistor 13,
 - des thermo-isolations placées en haut et en bas du récipient afin d'obtenir un rayonnement plus fort en bas qu'en haut.

Le champ thermique radial le long de l'axe des creusets 5 et des sites de germination, est assuré par
25 l'interposition d'un élément 18, appelé "refroidisseur", entre la paroi interne 15 du résistor 13 et la paroi externe 19 du récipient 1 ou du creuset 5. Cet élément refroidisseur 18 est relié aux embases isolantes supérieure
30 et inférieure de l'enceinte de cristallogénèse 8.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, l'élément refroidisseur 18 d'un point de vue thermique est réalisé en graphite thermoconducteur, similaire à celui des creusets, et présente une forme de
35 segment cylindrique, cet élément 18 n'occupant qu'une fraction (par exemple 1/4) de la superficie latérale de la partie extérieure du récipient 1 ou du creuset 5.

On peut remarquer que la position relative entre l'élément refroidisseur 18, le récipient 1, le résistor 13 et les creusets 5 est telle que les trous borgnes 7 présents au niveau des creusets 5 ou au niveau du récipient 1, sont situés en face de la zone centrale de l'élément refroidissant 18 positionné entre le résistor 13 et le récipient 1.

De plus, les trous borgnes 7 pratiqués dans chacun des creusets 5 ou du récipient 1, sont alignés selon l'axe du four.

Par ailleurs, le décalage latéral de l'axe vertical de l'ensemble du récipient 1, des creusets 5 et de l'élément refroidisseur 18, par rapport à l'axe du résistor 13, doit être effectué en direction du côté opposé à l'élément refroidisseur 18 et à une distance supérieure ou égale à l'épaisseur de l'élément refroidisseur 18.

Par ailleurs, pour permettre la diminution du nombre de défauts dans le réseau cristallin, il est nécessaire, lors de la phase de refroidissement, de créer des conditions qui permettent d'échanger la majeure partie du flux thermique issu du rayonnement, par les faces inférieure et supérieure de chacun des cristaux, plutôt que par les faces latérales de ces derniers, en revêtant la face annulaire externe 9 des creusets 5 d'écrans thermiques 10 en graphite, de conductivité inférieure à celle des creusets.

L'ensemble de cette architecture (conicité du résistor en forme de manchon, décalage axial de l'axe du récipient et des creusets par rapport à celui du résistor, position relative du manchon isolant entre la paroi externe du récipient et la paroi interne du résistor, construction du creuset) garantit l'obtention d'un champ thermique asymétrique, réparti horizontalement et verticalement à l'intérieur de la zone de cristallogénèse afin d'autoriser des conditions qui permettent le commencement de la cristallogénèse en un point précis de chaque creuset ou du récipient, et plus particulièrement cet endroit prédéterminé coïncidant avec les trous borgnes 7 et sa

propagation en partie supérieure et selon une direction sensiblement horizontale.

La vitesse de propagation de l'interface liquide/solide en partie supérieure et horizontalement est déterminée par la vitesse de réduction de la puissance du résistor et par la valeur du gradient thermique au niveau de l'interface liquide/solide. La transmission régulière du flux thermique issu de l'intérieur du cristal est assurée par la construction particulière de l'installation. Ceci permet d'exclure l'apparition dans le cristal de joints de grains à faible ou forte désorientation et des contraintes intérieures lors du refroidissement.

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, la pile de creusets ou le récipient demeure immobile durant le procédé de cristallogénèse et de refroidissement des cristaux.

L'invention telle que décrite précédemment offre de multiples avantages, car elle permet d'obtenir des cristaux de grandes dimensions, de très haute qualité optique, compte tenu du contrôle de la direction de croissance du cristal et de la forme de l'interface solide/liquide, d'un coût de production sans commune mesure avec les techniques connues de l'art antérieur.

Ces cristaux sont obtenus en mettant en oeuvre le procédé objet de l'invention, dans des installations de cristallogénèse qui répondent aux impératifs suivants :

- absence d'éléments en mouvement,
- maîtrise parfaite et continue du champ thermique (en position et en amplitude),
- pilotage de la zone de germination,

De plus, le procédé objet de cette invention ne nécessite pas de traitements thermiques ultérieurs de stabilisation, ce qui permet d'entrevoir des cycles automatiques de fabrication à haut rendement, en raison d'une conduite optimale du front de solidification (interface liquide/solide plane).

Les cristaux obtenus par la mise en oeuvre de ce procédé peuvent trouver des applications dans le domaine de

l'optique, notamment pour la microlithographie et l'astronomie ou dans le domaine de l'identification des particules, notamment en tant que détecteur de Cherenkov.

5 Plus généralement encore, le procédé objet de cette invention peut être utilisé en substitution pour toutes les fabrications et/ou applications relevant du procédé Bridgeman.

10 Il demeure bien entendu que la présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation décrits et représentés ci-dessus, mais qu'elle en englobe toutes les variantes.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de croissance de monocristaux de grande qualité, notamment optique, caractérisé en ce qu'on place, à l'intérieur d'un résistor en forme de manchon (13), un récipient (1) renfermant une matière première à cristalliser ou le cas échéant un ou plusieurs creusets (5) contenant ladite matière première et que le chauffage ou le refroidissement de la matière première utilisée est assuré par le pilotage de la puissance électrique du résistor (13).

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on abaisse la température du résistor (13) après la fusion de la matière première et qu'on fait démarrer la cristallogénèse au voisinage d'un trou borgne (7) percé dans ledit récipient (1) ou le ou lesdits creusets (5).

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on positionne un germe monocristallin à orientation déterminée à l'intérieur du trou borgne (7) du récipient (1) ou du creuset inférieur (5), pour garantir l'orientation du cristal à fabriquer.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par l'application d'un champ thermique asymétrique, dans les directions verticale et horizontale, à l'intérieur de la zone de cristallogénèse, de manière à assurer le début de la cristallogénèse en un point précis et de la poursuivre vers le haut et horizontalement.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on place des écrans thermiques sur la surface latérale du récipient ou du ou des creusets.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, pour fabriquer un cristal unique, on place la matière première à cristalliser dans un récipient (1), et que pour fabriquer plusieurs cristaux uniques, on utilise un ou plusieurs creusets (5) placés dans le récipient (1).

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le récipient et le ou les creusets ne sont pas hermétiques tant qu'une température déterminée n'est pas atteinte dans la zone du bord supérieur du ou des creusets, puis sont rendus hermétiques lorsque cette température est atteinte.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on place des joints en matériau fusible entre le couvercle et le récipient ou le creuset ou entre les creusets inférieur et supérieur, ces joints étant notamment en PbF_2 , la température de fusion des joints étant ladite température déterminée.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la matière première à cristalliser est essentiellement constituée par des halogénures alcalins ou par des halogénures alcalino-terreux et, dans ce cas, renferme un agent capable de favoriser la purification de la charge contenue dans le récipient ou dans le ou les creusets, cet agent pouvant notamment être du fluorure de plomb et/ou du fluorure d'ammonium.

10 - Installation pour cristallogénèse, caractérisée en ce qu'elle comprend

- un récipient (1) muni d'une paroi de fond (2) et d'un couvercle (3), comportant le cas échéant un ou plusieurs creusets (5),

- une enceinte de cristallogénèse (8), renfermant un résistor en forme de manchon (13) à l'intérieur duquel est positionné ledit récipient,

- le récipient (1), et le ou les creusets (5) lorsqu'ils sont présents, comportent au niveau de l'intersection entre les parois internes (6) périphériques et les parois de fond (2) un trou borgne (7) servant de point de départ pour la cristallogénèse.

11 - Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les parois de fond (2) du récipient (1), ou des creusets (5) lorsqu'ils sont présents, ont une épaisseur supérieure à celle des parois périphériques (6)

des creusets (5), afin d'améliorer la transmission du flux thermique par la face inférieure du cristal.

12 - Installation selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que les parois de fond (2) des creusets (5) sont munies d'un orifice (11) débouchant afin de mettre en communication les trous (12) respectifs de chaque creuset (5) pour autoriser l'écoulement du mélange divisé entre deux creusets (5) superposés, pour favoriser le remplissage des creusets en diminuant le taux de vide du mélange réactionnel.

13 - Installation selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que le fût (15) de l'alésage du résistor (13) présente un profil conique, l'épaisseur du résistor (13) dans sa partie haute (16) est inférieure à celle de sa partie basse (17), afin de créer une température plus élevée en partie supérieure par rapport à celle de la partie inférieure.

14 - Installation selon la revendication 13, caractérisée en ce que la réduction d'épaisseur entre la partie supérieure (16) et la partie inférieure (17) du résistor (13) est comprise entre 5 et 20% et préférentiellement voisine de 6 à 12%, de manière à créer entre ces deux zones un écart de température qui peut être compris notamment entre 50 et 200°C.

15 - Installation selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée en ce qu'elle comporte entre la paroi interne (15) du résistor en forme de manchon (13) et la paroi externe (19) du récipient (1) ou du creuset (5), un élément refroidisseur (18) occupant au moins une fraction de la superficie latérale de la partie extérieure du récipient (1), ou du ou des creusets (5) lorsqu'ils sont présents, afin d'éviter les fuites thermiques latérales.

16 - Installation selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisée en ce que la position relative entre l'élément refroidisseur (18), le récipient (1), le résistor (13), et les creusets (5) lorsqu'ils sont présents, est telle que les trous borgnes (7) présents au

niveau des creusets (5) ou au niveau du récipient (1), sont situés dans la zone en regard de l'élément refroidisseur (18) positionné entre le résistor (13) et le récipient (1) et qui sont orientés dans la direction de l'axe.

5 17 - Installation selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caractérisée en ce que le décalage de l'axe central de l'ensemble du récipient (1), avec le cas échéant les creusets (5) et de l'élément refroidisseur (18), par rapport à l'axe central du résistor (13), est
10 effectué en direction du côté opposé à l'élément refroidisseur (18) et à une distance supérieure ou égale à l'épaisseur de la paroi de l'élément refroidisseur (18), afin de créer l'asymétrie horizontale du champ thermique .

15 18 - Installation selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, caractérisée en ce qu'elle comporte, entre la paroi interne du résistor (13) et la paroi externe du récipient (1) ou des creusets (5), des écrans thermiques (10) pour renforcer l'asymétrie horizontale du champ thermique.

20 19 - Cristaux de CaF_2 , caractérisés en ce qu'ils présentent une homogénéité d'indice de 1 à $3 \cdot 10^{-6}$, notamment de 1 à $2 \cdot 10^{-6}$, une biréfringence comprise dans la fourchette de 1 à 2 nm/cm et une transmission supérieure à 90 % à 193 nm.

25 20 - Utilisation des cristaux selon la revendication 19 dans le domaine de l'optique, notamment pour la microlithographie et l'astronomie.

30 21 - Utilisation des cristaux selon la revendication 19 pour l'identification des particules, notamment en tant que détecteur de Cherenkov.

1/3

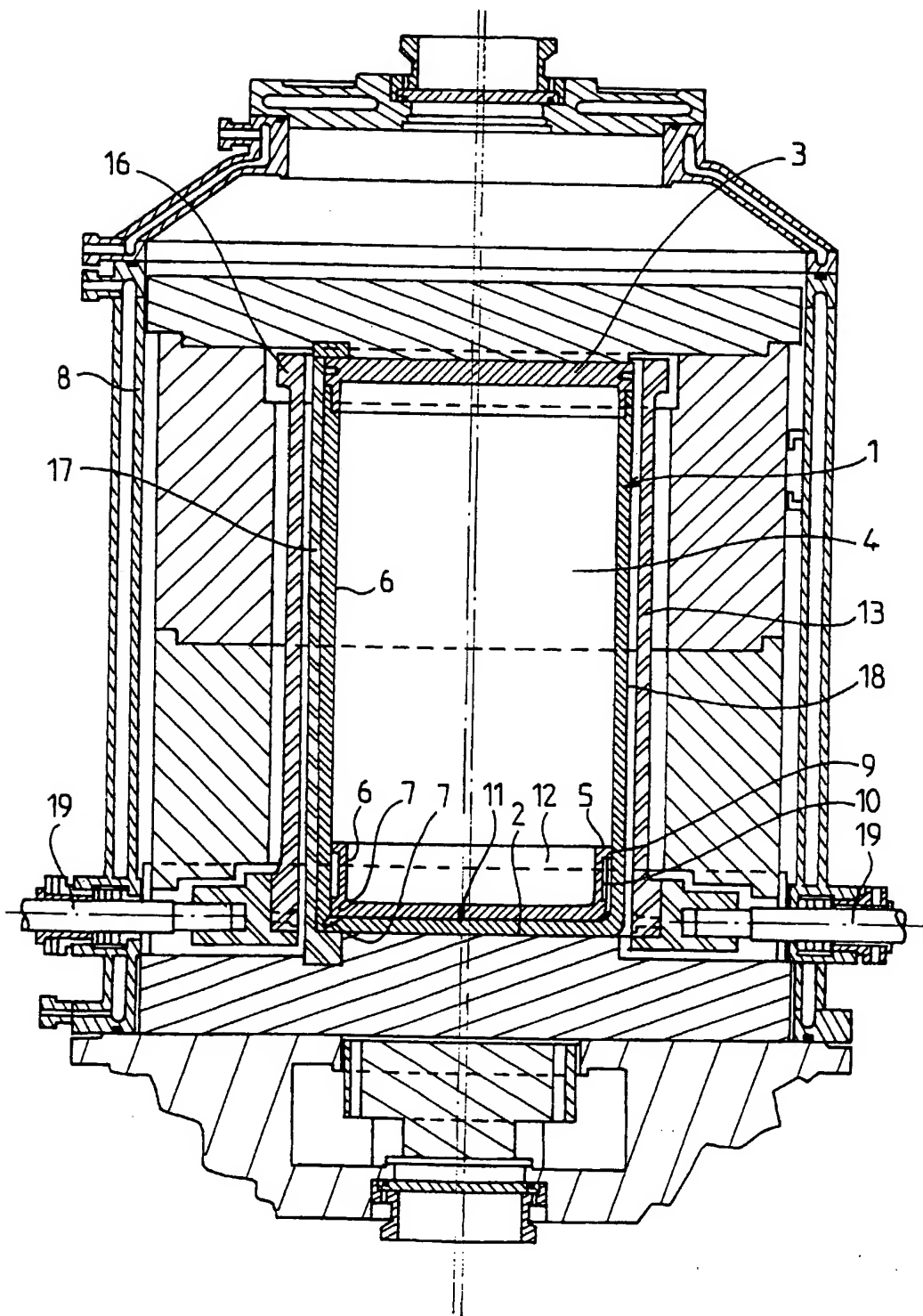


FIG.1

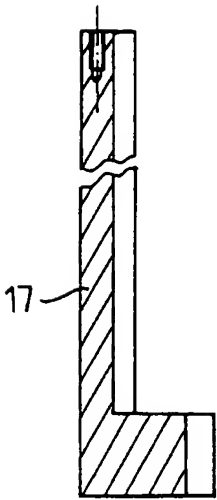


FIG. 2

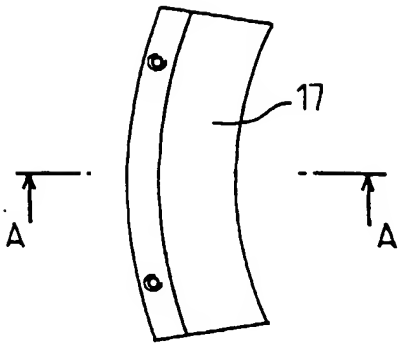


FIG. 3

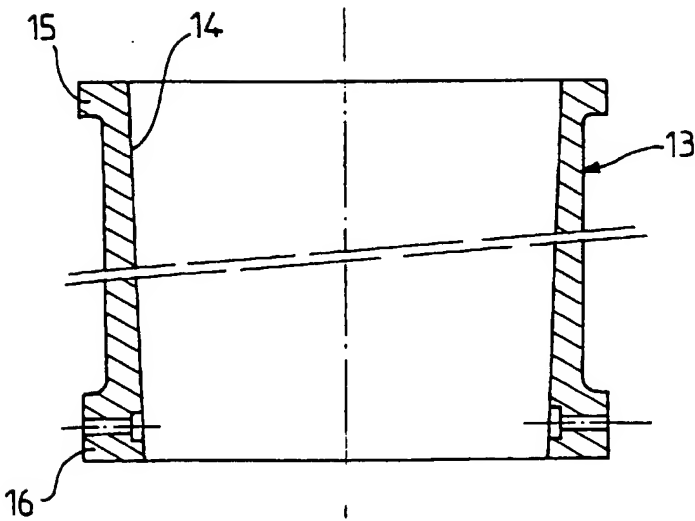


FIG. 4

3/3

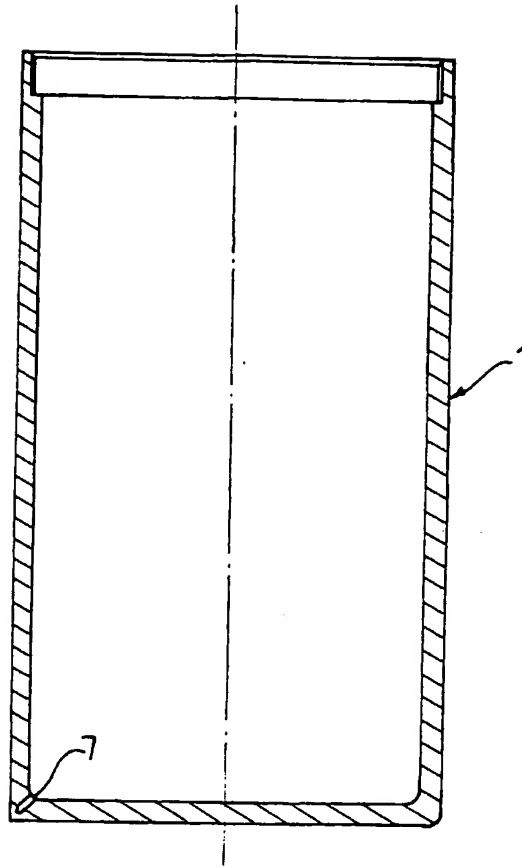


FIG. 5

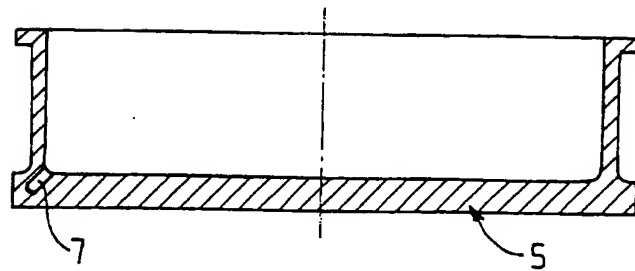


FIG. 6



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2813616

N° d'enregistrement
national

FA 593030

FR 0011315

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 086 424 A (MELLEN SR ROBERT H) 25 avril 1978 (1978-04-25)	1	
Y	* colonne 1, ligne 5 - ligne 38; revendication 6 *	4,5	
Y	BAGAI R K ET AL: "ASYMMETRICAL BRIDGMAN GROWTH TECHNIQUE FOR LARGER AND BETTER QUALITY MERCURY CADMIUM TELLURIDE CRYSTALS" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NL, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, vol. 94, no. 2, 1 février 1989 (1989-02-01), pages 561-564, XP000007506 ISSN: 0022-0248 * le document en entier *	4	
Y	LE GAL ET AL: "Crystal growth by the thermic screen translation (TST) technique; a modified Bridgman method" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH., vol. 47, pages 449-457, XP002166747 NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM., NL ISSN: 0022-0248 * le document en entier *	5	
X	HOROWITZ: "The growth of single crystals of optical materials via the gradient solidification method" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH., vol. 85, 1987, pages 215-222, XP002166748 NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM., NL ISSN: 0022-0248	1,3,9	
A	* page 215, colonne de droite - page 216, colonne de gauche; figure 1 *	10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C30B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 mai 2001		Cook, S	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			

4

EPO FORM 1503 12.98 (P/MC14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 593030
FR 0011315

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 875 778 A (NIPPON KOGAKU KK) 4 novembre 1998 (1998-11-04) * page 9, ligne 36 - ligne 41 *	19,20	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6 octobre 2000 (2000-10-06) & JP 2000 128696 A (NIKON CORP; OYO KOKEN KOGYO KK), 9 mai 2000 (2000-05-09) * abrégé *	19,20	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 décembre 1998 (1998-12-31) & JP 10 251096 A (NIKON CORP; OYO KOKEN KOGYO KK), 22 septembre 1998 (1998-09-22) * abrégé *	19,20	
A	US 4 215 274 A (SEGALL STEPHEN B) 29 juillet 1980 (1980-07-29) * colonne 19, ligne 63 - ligne 66 *	21	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 janvier 1999 (1999-01-29) & JP 10 279378 A (CANON INC), 20 octobre 1998 (1998-10-20) * abrégé *	1,5,19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 juin 1999 (1999-06-30) & JP 11 079880 A (NIKON CORP; OYO KOKEN KOGYO KK), 23 mars 1999 (1999-03-23) * abrégé *		

-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 mai 2001		Cook, S	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 593030
FR 0011315

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 janvier 1999 (1999-01-29) & JP 10 279396 A (CANON INC), 20 octobre 1998 (1998-10-20) * abrégé *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
23 mai 2001		Cook, S	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & ; membre de la même famille, document correspondant			

THIS PAGE BLANK (USPTO)